

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-068315

(43)Date of publication of application : 09.03.1999

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

C23C 18/54

H05K 3/38

(21)Application number : 09-226405

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1997

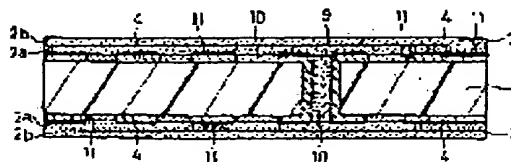
(72)Inventor : UNO HIROAKI  
ASAHI MOTOO

## (54) MANUFACTURE OF MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To surely protect a Cu-Ni-P needle alloy layer and a conductor circuit from dissolution to be caused by a local galvanic reaction by a method wherein a roughened layer is formed on the surface of the conductor circuit provided to a board, and subjected to a thermal treatment, and then an interlayer insulating film is formed thereon.

**SOLUTION:** A copper foil is laminated on both sides of a glass epoxy resin board 1 respectively for the formation of a copper-plated laminated board, a through-hole 9 is provided to the copper-plated laminated board, and an inner copper pattern 4 is formed on both the surfaces of the board 1 by etching the copper foils. A roughened layer 11 is formed on all the surfaces of the inner copper patterns 4 and the through-hole 9, and resin filler 10 is filled into the through-hole 9. The surface part of the resin filler 10 and the roughened layer 11 are removed to make the surface of the board 1 smooth, an insulator layer 2a and an adhesive layer 2b are formed on both the surfaces of the board 1 respectively so as to form interlayer resin insulating layers 2 of two-layered structure.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3098729

[Date of registration] 11.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPII are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

- [Claim 1] the conductor which was prepared on the substrate in manufacturing a multilayer printed wiring board -- the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by forming a layer insulation layer after heat-treating by forming a roughening layer on the surface of a circuit.
- [Claim 2] the conductor prepared on the substrate -- the layer insulation layer after forming a roughening layer on the surface of a circuit -- forming -- this layer insulation layer -- opening for the Bahia hall -- preparing -- this layer insulation layer top -- a conductor -- by forming a circuit the conductor on a substrate -- the conductor on a circuit and a layer insulation layer -- the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by performing heat-treatment, as for said roughening layer in the manufacture approach of the multilayer printed wiring board electrically connected through the roughening layer which exposes a circuit from said opening.
- [Claim 3] the conductor prepared on the substrate -- the manufacture approach according to claim 1 or 2 characterized by forming the roughening layer which consists of copper, nickel, and a needlelike alloy of Lynn on the surface of a circuit.
- [Claim 4] The manufacture approach of said heat-treatment and given in any 1 term of claims 1-3 characterized by being processing of 30 minutes - 3 hours in 100 - 150 \*\*.
- [Claim 5] the conductor which was prepared on the substrate in manufacturing a multilayer printed wiring board -- the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by to carry out acid treatment of this roughening layer front face, to form the metallic-coating layer which consists of the metal or the noble metals containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium subsequently to this roughening layer front face more greatly than copper, and to form a layer-insulation layer further after forming a roughening layer on the surface of a circuit.
- [Claim 6] the conductor prepared on the substrate -- the layer insulation layer after forming a roughening layer on the surface of a circuit -- forming -- this layer insulation layer -- opening for the Bahia hall -- preparing -- this layer insulation layer top -- a conductor -- by forming a circuit in the manufacture approach of the multilayer printed wiring board electrically connected through the roughening layer which exposes a circuit from said opening the conductor on a substrate -- the conductor on a circuit and a layer insulation layer -- said roughening layer The manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by being covered with the metallic-coating layer which an ionization tendency becomes from the metal or noble metals containing one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper after carrying out acid treatment of the front face.
- [Claim 7] the conductor prepared on the substrate -- the manufacture approach according to claim 5 or 6 characterized by forming the roughening layer which consists of copper, nickel, and a needlelike alloy of Lynn on the surface of a circuit, and forming the tin film after acid treatment.
- [Claim 8] Said acid treatment is the manufacture approach given in any 1 term of claims 5-7 characterized by the thing which is chosen from a sulfuric acid, a nitric acid, hoe fluoric acid, and

a carboxylic acid, and which use one sort of water solutions even if few either.

[Claim 9] the conductor which was prepared on a substrate in manufacturing a multilayer printed wiring board -- the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by to carry out acid treatment of this roughening layer front face, to form the metallic-coating layer which consists of the metal or the noble metals containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium subsequently to this roughening layer front face more greatly than copper, and to form a layer-insulation layer further after heat-treating by forming a roughening layer on the surface of a circuit.

[Claim 10] the conductor prepared on the substrate -- the layer insulation layer after forming a roughening layer on the surface of a circuit -- forming -- this layer insulation layer -- opening for the Bahia hall -- preparing -- this layer insulation layer top -- a conductor -- by forming a circuit in the manufacture approach of the multilayer printed wiring board electrically connected through the roughening layer which exposes a circuit from said opening the conductor on a substrate -- the conductor on a circuit and a layer insulation layer -- said roughening layer The manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by being covered with the metallic-coating layer which an ionization tendency becomes from the metal or noble metals containing one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper after performing heat-treatment and carrying out acid treatment of the front face.

[Claim 11] the conductor prepared on the substrate -- the manufacture approach according to claim 9 or 10 characterized by forming the roughening layer which consists of copper, nickel, and a needlelike alloy of Lynn on the surface of a circuit, and forming the tin film after acid treatment.

[Claim 12] Said acid treatment is the manufacture approach given in any 1 term of claims 9-11 characterized by the thing which is chosen from a sulfuric acid, a nitric acid, hoe fluoric acid, and a carboxylic acid, and which use one sort of water solutions even if few either.

[Claim 13] The manufacture approach of a multilayer printed wiring board said heat-treatment and given in any 1 term of claims 9-12 characterized by being processing of 30 minutes - 3 hours in 100 - 150 \*\*.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- the manufacture approach of a multilayer printed wiring board -- being related -- especially -- a roughening layer and a conductor -- the dissolution by the local battery reaction of a circuit -- certain -- preventing -- a layer insulation layer and a conductor -- it proposes about the manufacture approach of the multilayer printed wiring board which can inhibit exfoliation of a circuit, an open circuit, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the so-called build up multilayer-interconnection substrate attracts attention from a request called the densification of a multilayer-interconnection substrate. This build up multilayer-interconnection substrate is manufactured by an approach which is indicated by JP.4-55555B. The resin insulating layer between layers which has opening for the Bahia halls by exposing and developing negatives after applying the resin insulation agent between layers which consists of photosensitive adhesives for nonelectrolytic plating and drying this is formed on a core substrate. Namely, subsequently After roughening the front face of this resin insulating layer between layers by processing by an oxidizer etc., Exposure and plating resist which comes to carry out a development are prepared for a photosensitive resin layer in the roughening side, then, the conductor which performs nonelectrolytic plating to a plating-resist agensis part, and includes the Bahia hall in it -- the build up wiring substrate by the multilayered additive process is obtained by forming a circuit pattern and repeating such a process two or more times.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the conductor by the side of the inner layer formed on the substrate in the multilayer printed wiring board manufactured by such approach -- a circuit -- the conductor -- in order to secure adhesion with the resin insulating layer between layers on a circuit, roughening processing is performed to the front face, for example, the thing for which the needlelike alloy plating which becomes a copper conductor pattern from Cu-nickel-P is performed to JP.6-283860A -- the conductor -- the approach of carrying out roughening processing of the front face is indicated.

[0004] However, in the roughening processing which performs the needlelike alloy plating which consists of this Cu-nickel-P to a copper conductor pattern, when opening for the Bahia halls is prepared in the resin insulating layer between layers at a back process, the needlelike alloy-plating layer of Cu-nickel-P will be exposed from that opening, therefore, such [ in case in manufacturing a printed wired board roughening processing of the resin insulating layer between layers is carried out with an acid or an oxidizing agent or a patchboard is processed with a software etching reagent ] an acid, an oxidizing agent, or a software etching reagent -- a conductor -- a circuit -- contacting -- the needlelike alloy-plating layer of Cu-nickel-P, and a conductor -- there was a problem that a circuit dissolved.

[0005] As a technique in which such a problem is conquerable, previously, artificers did tin permutation plating of the front face of a needlelike alloy layer which consists of Cu-nickel-P in JP.9-130050A, and proposed the approach of covering a roughening layer with a tin layer.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however -- even if it performs covering by such tin layer -- rare -- a Cu-nickel-P needlelike alloy layer and a conductor -- the phenomenon in which a circuit dissolved was seen, this phenomenon -- especially -- a conductor -- the circuit became the cause of becoming a big void and worsening the connection dependability of a patchboard, in the semiadditive process which consists of electrolysis plating film and nonelectrolytic plating film.

[0007] the main purpose of this invention -- a Cu-nickel-P needlelike alloy layer and a conductor -- it is in preventing the dissolution by the local battery reaction of a circuit certainly, and proposing the manufacture approach of the multilayer printed wiring board which can inhibit defects, such as an open circuit.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Artificers inquired wholeheartedly towards implementation of the above-mentioned purpose, consequently, a Cu-nickel-P needlelike alloy layer and a conductor -- it was presumed that it was in that the crystallinity of the needlelike alloy with which the cause which a circuit dissolves consists of \*\*Cu-nickel-P is low, and the factor which blocks the substitution reaction of copper and tin, such as an oxide film, existing in the needlelike alloy front face on which it consists of \*\*Cu-nickel-P. That is, I thought that tin permuting the needlelike alloy which it is easy to dissolve since the crystallinity is low, the needlelike alloy which consists of Cu-nickel-P touches an acid, an oxidizing agent, and a software etching reagent, causes a local battery reaction, and dissolves, and consists of Cu-nickel-P becomes inadequate, and it contacts an acid, an oxidizing agent, and a software etching reagent, will cause a local battery reaction and will dissolve since the factor which blocks the substitution reaction of copper and tin, such as an oxide film, exists in the front face, such presumption -- being based -- artificers -- a conductor -- making it hard to form in a circuit front face the roughening layer which consists of a crystal alloy, to raise crystallinity by heat-treating this roughening layer, and to dissolve -- The oxide film of the roughening layer front face which consists of a crystal alloy etc. by and the thing to remove in acid treatment a metallic-coating layer is more completely formed in the roughening layer front face -- making -- a conductor -- by controlling a local battery reaction which a circuit dissolves, the knowledge of the above-mentioned problem being solvable is carried out, and it came to hit on an idea to this invention.

[0009] That is, the summary configuration of this invention is as follows.

(1) the conductor which was prepared on the substrate in manufacturing a multilayer printed wiring board -- after heat-treating by forming a roughening layer on the surface of a circuit, it is the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by forming a layer insulation layer.

(2) the conductor prepared on the substrate -- the layer insulation layer after forming a roughening layer on the surface of a circuit -- forming -- this layer insulation layer -- opening for the Bahia hall -- preparing -- this layer insulation layer top -- a conductor -- by forming a circuit the conductor on a substrate -- the conductor on a circuit and a layer insulation layer -- in the manufacture approach of the multilayer printed wiring board electrically connected through the roughening layer which exposes a circuit from said opening, said roughening layer is the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by performing heat-treatment.

[0010] the above (1) or (2) the conductor prepared on the substrate in the manufacture approach of a publication -- it is desirable to form the roughening layer which consists of copper, nickel, and a needlelike alloy of Lynn on the surface of a circuit. Moreover, it is desirable that it is processing of 30 minutes - 3 hours in said heat-treatment and 100 - 150 \*\*.

[0011] (3) the conductor which was prepared on a substrate in manufacturing a multilayer printed wiring board -- it is the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by to carry out acid treatment of this roughening layer front face, to form the metallic-coating layer which consists of the metal or the noble metals containing one or more sorts of metals which an ionization tendency is larger than copper subsequently to this

roughening layer front face, and are below titanium, and to form a layer-insulation layer further after forming a roughening layer on the surface of a circuit.

(4) the conductor prepared on the substrate -- the layer insulation layer after forming a roughening layer on the surface of a circuit -- forming -- this layer insulation layer -- opening for the Bahia hall -- preparing -- this layer insulation layer top -- a conductor -- by forming a circuit. In the manufacture approach of the multilayer printed wiring board electrically connected through the roughening layer which exposes a circuit from said opening the conductor on a substrate -- the conductor on a circuit and a layer insulation layer -- said roughening layer After carrying out acid treatment of the front face, it is the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by being covered with the metallic-coating layer which an ionization tendency becomes from the metal or noble metals containing one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper.

[0012] the above (3) or (4) the conductor prepared on the substrate in the manufacture approach of a publication -- it is desirable to form the roughening layer which consists of copper, nickel, and a needlelike alloy of Lynn on the surface of a circuit, and to form the tin film after acid treatment. Moreover, said acid treatment has the desirable thing which is chosen from a sulfuric acid, a nitric acid, hoe fluoric acid, and a carboxylic acid and which use one sort of water solutions, even if few either.

[0013] (5) the conductor which was prepared on a substrate in manufacturing a multilayer printed wiring board -- it is the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by to carry out the acid treatment of this roughening layer front face, to form the metallic-coating layer which consists of the metal or the noble metals containing one or more sorts of metals which an ionization tendency is larger than copper subsequently to this roughening layer front face, and are below titanium, and to form a layer-insulation layer further after heat-treating by forming a roughening layer on the surface of a circuit.

(6) the conductor prepared on the substrate -- the layer insulation layer after forming a roughening layer on the surface of a circuit -- forming -- this layer insulation layer -- opening for the Bahia hall -- preparing -- this layer insulation layer top -- a conductor -- by forming a circuit. In the manufacture approach of the multilayer printed wiring board electrically connected through the roughening layer which exposes a circuit from said opening the conductor on a substrate -- the conductor on a circuit and a layer insulation layer -- said roughening layer After performing heat-treatment and carrying out acid treatment of the front face, it is the manufacture approach of the multilayer printed wiring board characterized by being covered with the metallic-coating layer which an ionization tendency becomes from the metal or noble metals containing one or more sorts of metals which are below titanium more greatly than copper.

[0014] the above (5) or (6) the conductor prepared on the substrate in the manufacture approach of a publication -- it is desirable to form the roughening layer which consists of copper, nickel, and a needlelike alloy of Lynn on the surface of a circuit, and to form the tin film after acid treatment. Moreover, said acid treatment has the desirable thing which is chosen from a sulfuric acid, a nitric acid, hoe fluoric acid, and a carboxylic acid and which use one sort of water solutions, even if few either. Furthermore, it is desirable that it is processing of 30 minutes -- 3 hours in said heat-treatment and 100 -- 150 \*\*.

[0015] [Embodiment of the Invention] Above (1) and (2) According to the manufacture approach concerning this invention of a publication, by heat-treating crystalline roughening layers, such as a needlelike alloy layer which consists of copper, nickel, and Lynn, the crystallinity can be raised and the resistance of the roughening layer to an acid, an oxidizing agent, and a software etching reagent can be raised. Thereby, it is hard coming to dissolve a roughening layer, and a local battery reaction can be controlled.

[0016] the above (3) and (4) since according to the manufacture approach concerning this invention of a publication metallic-coating layers, such as tin, are formed after carrying out acid treatment of the roughening layer front face -- a roughening layer front face -- perfect -- it can cover -- advance of a local battery reaction -- blocking -- roughening layer itself and a conductor -- the dissolution of a circuit can be controlled.

[0017] Above (5) and (6) Since according to the manufacture approach concerning this invention of a publication acid treatment is carried out after heat-treating a roughening layer, the oxide film produced on the front face of a roughening layer by heat-treatment can be removed advantageously, and it becomes easy to form metallic-coating layers, such as tin, consequently -- since both perfect covering of a roughening layer can be attained the crystal disposition top of a roughening layer according to this approach -- a roughening layer and a conductor -- it is advantageous at especially the point that controls the dissolution by the local battery reaction of a circuit.

[0018] the conductor prepared on the substrate in the approach of such this invention -- as a roughening layer formed on the surface of a circuit, the layer which consists of copper, nickel, and a needlelike alloy of Lynn is the optimal. It is because the needlelike alloy which this reason requires is excellent in adhesion with the resin insulating layer between layers. Here, the presentation of the Cu-nickel-P alloy which can form a needlelike alloy is shown in the triangular Fig. (refer to drawing 1) of three-component system. The presentation which can form a needlelike alloy so that clearly from this triangular Fig. has a good thing within the limits surrounded by = (Cu, nickel, P) (100, 0, and 0), (90, 10, 0), and (90, 0 and 10).

[0019] Since this needlelike alloy is a crystalline alloy, it can raise that crystallinity by heat-treating (the so-called annealing). It is desirable that it is heat treatment of 30 minutes -- 3 hours in the heat-treatment and 100 -- 150 \*\*. When this reason has too low heat-treatment temperature, its effectiveness of annealing is low, and it is because oxidation of the alloy of copper-nickel-Lynn will advance on the other hand if heat-treatment temperature is too high. [0020] The roughening layer which consists of needlelike alloys, such as copper-nickel-Lynn, is left in air, or an oxide film produces it on the front face by the above heat-treatment. In this invention, such an oxide film is removable with acid treatment. Thereby, metallic-coating layers, such as tin, can be easily formed now in the front face of the roughening layer which consists of a copper-nickel-Lynn needlelike alloy with permutation plating etc.

[0021] therefore, in this invention, if heat-treatment and/or acid treatment are performed to the roughening layer which consists of a needlelike alloy, the crystal disposition top of a needlelike alloy and/or positive surface coating of a needlelike alloy can be realized, and a local battery reaction will be checked -- making -- the needlelike alloy and conductor of copper-nickel-Lynn -- the dissolution of a circuit can be controlled.

[0022] In this invention, the above-mentioned metallic-coating layer is a layer of the metal containing one or more sorts of metals whose ionization tendencies are below titanium more greatly than copper, or noble metals. Here, as a metal whose ionization tendency is below titanium more greatly than copper, any which are chosen from titanium, aluminum, zinc, iron, an indium, a thallium, cobalt, nickel, tin, lead, and a bismuth or at least one sort can be used. Moreover, gold, silver, platinum, and palladium can be used as noble metals. It is the point which can form the film which followed the roughening layer with non-electrolyzed permutation plating especially, and it is advantageous to use tin. In addition, this metallic-coating layer is that thickness. It is desirable to be referred to as 0.1-2 micrometers.

[0023] In this invention, said acid treatment is performed by [ which are immersed in one sort of acid water solutions, or carries out the spray of the acid water solution ] being chosen out of a sulfuric acid, a nitric acid, hoe fluoric acid, and a carboxylic acid, even if few either. The concentration of this acid water solution is about 0.05-1.0mol% from a HOUFUTSU acid one to 20% of the weight in a sulfuric acid.

[0024] the approach of this invention -- a conductor -- an enveloping layer may be formed between a circuit and a roughening layer. Even if few either, this enveloping layer has the desirable thing which is chosen from nickel, cobalt, or a copper-nickel-Lynn alloy and which consist of one sort, and its copper-nickel-Lynn alloy is especially the optimal. This reason is that it is desirable that they are the viewpoint that an enveloping layer prevents a local battery reaction to the above-mentioned roughening layer, and a metal of the same kind. That is, since the needlelike alloy of copper-nickel-Lynn is the optimal as a roughening layer, as an enveloping layer, a copper-nickel-Lynn alloy is the optimal.

[0025] a conductor -- when forming an enveloping layer between a circuit and a roughening

layer, thickness of said roughening layer is set to 1-5 micrometers, and, as for the thickness of said enveloping layer, it is desirable to be referred to as 1-10 micrometers, if this reason has a too thin enveloping layer -- a conductor -- the conductor the part which is not covered by the circuit front face arises and according to a local battery reaction -- if it is because there is fear of the circuit dissolution and an enveloping layer is too thick conversely -- a conductor -- it is because it is hard coming to maintain the insulation between circuits or between layers, if it will become lacking in adhesion with the resin insulating layer between layers on the other hand if a roughening layer is too thin, and a roughening layer is too thick conversely -- between layers or a conductor -- it is because it is hard coming to maintain the insulation of a between.

[0026] this invention -- setting -- a conductor -- when forming the needlelike alloy layer of copper-nickel-Lynn in a circuit front face as a roughening layer, the plating approach in the case of covering a roughening layer front face with the permutation plating of tin is explained, this invention -- a conductor -- it is desirable to form the roughening layer which is immersed into the plating water solution containing a complexing agent, a copper compound, a nickel compound, and hypophosphite, and consists of a copper-nickel-Lynn needlelike alloy the substrate with which the circuit was prepared.

[0027] The above-mentioned plating water solution is each about copper ion concentration, nickel ion concentration, hypophosphorous acid ion concentration, and complexing agent concentration. It is desirable to adjust so that it may become  $2.2 \times 10^{-2} - 4.1 \times 10^{-2}$  mol/l,  $2.2 \times 10^{-3} - 4.1 \times 10^{-3}$  mol/l, 0.20 - 0.25 mol/l, and 0.01 - 0.2 mol/l. In addition, as a complexing agent, hydroxycarboxylic acid, such as a citric acid, is suitable. As a more concrete nonelectrolytic plating liquid presentation, they are a copper sulfate 1 - 40 g/l, and a nickel sulfate. It is desirable to use the plating bath of the liquid presentation which consists of 0.1 - 6.0 g/l, a 10-20g /l. ] citric acid, hypophosphite 10 - 100 g/l, a boric acid 10 - 40 g/l, and a surfactant 0.01 - 10 g/l.

[0028] Moreover, when tin performs permutation covering of a roughening layer front face, hoe stannous-fluoride-thiourea and tin chloride-thiourea liquid are used. Thereby, it is the substitution reaction of Cu-Sn. About 0.1-2-micrometer Sn metallic-coating layer is formed. On the other hand, when covering a roughening layer front face with noble metals, approaches, such as a spatter and vacuum evaporation, can be adopted.

[0029] this invention -- a conductor -- it is desirable to use the adhesives for nonelectrolytic plating as a resin insulating layer between layers which covers a circuit. The thing which it comes to distribute in the heat resistant resin which is not hardened [ from which the heat-resistant-resin particle of fusibility becomes the acid or oxidizer by which hardening processing was carried out with poor solubility by hardening processing as these adhesives for nonelectrolytic plating at an acid or an oxidizer ] is the optimal, a heat-resistant-resin particle carries out dissolution removal of the resin insulating layer between layers which formed this reason using these adhesives by processing with an acid and an oxidizer -- having -- a front face -- an octopus -- it is because the roughening side which consists of end-crater-like support can be formed.

[0030] In these adhesives for nonelectrolytic plating, as said heat-resistant-resin particle by which especially hardening processing was carried out. \*\* The R<sub>OC</sub> which heat-resistant-resin powder 10 micrometers or less and \*\* mean particle diameter made condense [ mean particle diameter ] heat-resistant-resin powder 2 micrometers or less. The heat-resistant powdered resin powder and mean particle diameter whose mean particle diameter is 2 micrometers - 10 micrometers \*\* Mixture with heat-resistant-resin powder 2 micrometers or less, \*\* The false particle to which mean particle diameter makes one sort come to adhere to it even if the front face of heat-resistant-resin powder whose mean particle diameter is 2-10 micrometers has little heat-resistant-resin powder 2 micrometers or less or inorganic powder either, \*\* mean particle diameter 0.1-0.8 The heat-resistant-resin powder of mum, and mean particle diameter 0.8 micrometers -- exceeding -- the mixture of heat-resistant-resin powder with a mean particle diameter of less than 2 micrometers -- since -- even if few either, the thing which is chosen and which use one sort is desirable. These are because more complicated support can be formed.

[0031] As heat resistant resin, the complex of an epoxy resin, polyimide resin, an epoxy resin, and thermoplastics can be used. As thermoplastics to compound, a POERI ether sulfone (PES), polyphenylene ether (PPE), a polyphenylene sulfide (PPES), etc. are mentioned. Moreover, as a heat-resistant-resin particle which dissolves in an acid or an oxidizer, there are an epoxy resin (epoxy resin stiffened especially with amine system curing agent is good) particle and an amino resin particle.

[0032] Next, law is explained while manufacturing the printed wired board concerning this invention.

(1) Produce first the wiring substrate in which the inner layer copper pattern was formed on the front face of a core substrate. Formation of the copper pattern to this core substrate has the approach of etching copper clad laminate and performing, or forming the adhesives layer for nonelectrolytic plating in substrates, such as a glass epoxy group plate, a polyimide substrate, a ceramic substrate, and a metal substrate, and roughening this adhesives layer front face, making a roughening side, and performing by performing nonelectrolytic plating here, further -- the need -- responding -- a conductor -- a roughening layer is formed in a circuit front face. There is the approach of etching oxidation (melanism)-reduction processing and a copper front face along a grain boundary as the formation approach of a roughening layer, and forming a roughening side etc. In addition, a through hole is formed in a core substrate and the wiring layer of a front face and a rear face can be electrically connected to it through this through hole, moreover, the conductor of a through hole and a core substrate -- it fills up with resin between circuits and smooth nature may be secured, furthermore, the conductor of a core substrate -- after forming the roughening layer which consists of a copper-nickel-Lynn needlelike alloy as mentioned above, heat-treatment and/or acid treatment can be performed, or permutation plating by tin etc. can be performed in a circuit front face and the land front face of a through hole, and a metallic-coating layer can be formed in them.

[0033] (2) Next, the above (1) The resin insulating layer between layers is formed on the produced wiring substrate. It is desirable to use the adhesives for nonelectrolytic plating mentioned [ especially ] above as a resin insulating material between layers in this invention.

[0034] (3) Prepare opening for the Bahia hall formation if needed after drying the formed adhesives layer for nonelectrolytic plating, heat-hardening, after exposing in the case of a photopolymer and developing negatives -- moreover, in the case of thermosetting resin, opening for the Bahia hall formation is prepared in said adhesives layer by [ which heat-hardened ] carrying out after laser beam machining.

[0035] (4) Next, carry out dissolution removal of the epoxy resin particle which exists in the front face of said hardened adhesives layer with an acid or an oxidizer, and carry out roughening processing of the adhesives layer front face. Here, as the above-mentioned acid, although there are organic acids, such as a phosphoric acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid or formic acid, and an acetic acid, it is desirable to use especially an organic acid. It is because it is hard to make the metallic conductor layer exposed from the Bahia hall corrode when roughening processing is carried out. It is desirable to, use a chromic acid and permanganates (potassium permanganate etc.) as the above-mentioned oxidizer on the other hand.

[0036] (5) Next, give a catalyst nucleus to the wiring substrate which roughened the adhesives layer front face. It is desirable to grant of a catalyst nucleus to use noble-metals ion, noble-metals colloid, etc., and, generally it uses a palladium chloride and palladium colloid for it. In addition, heat-treating, since a catalyst nucleus is fixed is desirable. As such a catalyst nucleus, palladium is good.

[0037] (6) Next, perform nonelectrolytic plating to the front face of the adhesives layer for nonelectrolytic plating, and form the nonelectrolytic plating film in it all over a roughening side. Thickness of the nonelectrolytic plating film It is 0.5-5 micrometers. In addition, as for the nonelectrolytic plating film, it is desirable to perform heat-treatment of 30 minutes - 4 hours by 50 - 150 \*\*.

[0038] (7) Next, form plating resist on the nonelectrolytic plating film. It is desirable to use the constituent which consists of the acrylate and the imidazole curing agent of a cresol novolak mold epoxy resin or a phenol novolak mold epoxy resin especially as a plating-resist constituent,

and it can also use a commercial item for others.

[0039] (8) next, the plating-resist ageris section -- electrolysis plating with a thickness of 5-20 micrometers -- giving -- a conductor -- form a circuit and the Bahia hall. Before performing electrolysis plating, surface treatment may be beforehand carried out from acids, such as an organic acid, a hydrochloric acid, and a sulfuric acid, that a surface oxide film should be removed. Before plating-resist formation or the back is available for such surface preparation. Here, as the above-mentioned electrolysis plating, it is desirable to use copper plating. In addition, as for the electrolysis plating film, it is desirable to perform heat-treatment of 30 minutes - 7 hours by 50 - 150 °C. It is for raising the resistance over an acid or an oxidizer.

[0040] (9) and the conductor which carried out dissolution removal of the nonelectrolytic plating film with etching reagents, such as mixed liquor of a sulfuric acid and a hydrogen peroxide, and sodium persulfate, ammonium persulfate, and became independent after removing plating resist - consider as a circuit. Before carrying out etching removal of the nonelectrolytic plating film, it is good for acids, such as an organic acid, a hydrochloric acid, and a sulfuric acid, to remove the oxide film of a plating film front face beforehand. It is because an etching rate changes and the etching remainder occurs by existence of an oxide film.

[0041] (10) next, the above (9) the formed conductor -- after forming the roughening layer which consists of a copper-nickel-Lynn needlelike alloy as mentioned above on the surface of a circuit, heat-treatment and/or acid treatment are performed, or permutation plating by tin etc. is performed and a metallic-coating layer is formed.

(11) And form the adhesives layer for nonelectrolytic plating as a resin insulating layer between layers on this substrate.

(12) -- further -- the above (3) - (9) a process -- repeating -- further -- the upper conductor -- a circuit is prepared and the six-layer double-sided multilayer printed wiring board of three layers of one side is obtained.

[0042] the catalyst nucleus after the above explanation is the example formed by the approach called the SEMI/TITIBU method and this invention roughens the adhesives layer for nonelectrolytic plating -- giving -- plating resist -- preparing -- nonelectrolytic plating -- carrying out -- a conductor -- it is possible to apply also to the so-called fully-additive process which forms a circuit.

[0043] (13) next, the thing which the photo-mask film which drew opening is laid, and it exposes and is done to this paint film for a development after applying a solder resist constituent to the multilayer-interconnection substrate obtained above (12) and drying that paint film subsequently -- a conductor -- form the solder resist which has opening to which the pad part was exposed among circuits. Here, the diameter of opening of said opening can be made larger than the path of a pad, and may expose a pad completely. Moreover, conversely, the diameter of opening of said opening can be made smaller than the path of a pad, and can cover the periphery of a pad with a solder resist. In this case, a pad can be pressed down by the solder resist and exfoliation of a pad can be prevented.

[0044] (14) Next, form the metal layer of "nickel-gold" on said pad section exposed from said opening.

(15) And a solder object is supplied on said pad section exposed from said opening, and the printed wired board which has a solder object is obtained. Hereafter, it is based and an example is explained.

[0045]

[Example]

(Example 1)

A. They are 35 weight sections, the photosensitive monomer (Toagosei make and ARONIKKUSU M315) 3.15 weight section, and a defoaming agent (the Sannopuko make, S-65) 0.5 about the resin liquid made to dissolve 25% acrylic ghost of the preparation \*\*, cresol novolak mold epoxy resin (Nippon Kayaku make; molecular weight 2500) of the adhesives A for nonelectrolytic plating (for the upper layers) in DMDG by 80wt(s)% concentration. Stirring mixing of the weight section and the NMP 3.6 weight section was carried out.

\*\* . The polyether sulfone (PES) 12 weight section, mean particle diameter of an epoxy resin

particle (Mitsubishi formation make, the polymer pole) 1.0 micrometers The 7.2 weight sections, mean particle diameter After mixing the 3.09 weight sections for a 0.5-micrometer thing, the NMP30 weight section was added further and stirring mixing was carried out with the bead mill. \*\* . The imidazole curing agent (Shikoku formation make, 2E4 MZ-CN) 2 weight section, the photoinitiator (Ciba-Geigy make, IRGACURE I-907) 2 weight section, and photosensitizer 0.2 (the Nippon Kayaku make, DETX-S) Stirring mixing of the weight section and the NMP 1.5 weight section was carried out. These were mixed and the adhesives for nonelectrolytic plating were prepared.

[0046] B. They are 35 weight sections, the photosensitive monomer (Toagosei make and ARONIKKUSU M315) 4 weight section, and a defoaming agent (the Sannopuko make, S-65) 0.5 about the resin liquid made to dissolve 25% acrylic ghost of the preparation \*\*, cresol novolak mold epoxy resin (the Nippon Kayaku make, molecular weight 2500) of the adhesives B for nonelectrolytic plating (for lower layers) in DMDG by 80wt(s)% concentration. The weight section and NMP3.6 Stirring mixing of the weight section was carried out.

\*\* . The polyether sulfone (PES) 12 weight section, mean particle diameter of an epoxy resin particle (Mitsubishi formation make, the polymer pole) 0.5-micrometer thing After mixing the 14.49 weight sections, the NMP30 weight section was added further and stirring mixing was carried out with the bead mill.

\*\* . The imidazole curing agent (Shikoku formation make, 2E4 MZ-CN) 2 weight section, the photoinitiator (Ciba-Geigy make, IRGACURE I-907) 2 weight section, and photosensitizer 0.2 (the Nippon Kayaku make, DETX-S) The weight section and NMP1.5 Stirring mixing of the weight section was carried out. These were mixed and the adhesives for nonelectrolytic plating used as an insulating agent layer by the side of the lower layer which constitutes the resin insulating layer between layers of two-layer structure were prepared.

[0047] C. the preparation \*\*, bisphenol female mold epoxy monomer (the product made from oil-ized shell --) of a resin bulking agent Molecular weight 310, the YL983U100 weight section, mean-particle-diameter spherical particle by which coating of the silane coupling agent was carried out to the front face SiO<sub>2</sub> which is 1.6 micrometers (the product made from an ADOMA tech, CRS 1101-CE, and here) magnitude of grain of maximum size is made below into the thickness (15 micrometers) of the inner layer copper pattern mentioned later -- the 170 weight sections and leveling agent (the Sannopuko make, PERENORU S4) 1.5 The weight section is kneaded with 3 rolls. It is 45,000-49,000cps at 23\*\*1 degree C about the viscosity of the mixture. It adjusted.

\*\* . Imidazole curing agent 6.5 (Shikoku formation make, 2E4 MZ-CN) Weight section. These were mixed and the resin bulking agent 10 was prepared.

[0048] D. The manufacture approach of a printed wired board (1) Copper clad laminate which 18-micrometer copper foil 8 laminates to both sides of the substrate 1 which consists of a glass epoxy resin with a thickness of 1mm or BT (bismaleimide triazine) resin was used as the start ingredient (refer to drawing 2 ). First, the inner layer copper pattern 4 was formed in both sides of a substrate 1 by carrying out drill drilling of this copper clad laminate, performing nonelectrolytic plating processing, forming a through hole 9, and etching copper foil 8 in the shape of a pattern further according to a conventional method.

[0049] (2) Wash in cold water the substrate in which the inner layer copper pattern 4 and the through hole 9 were formed, and after drying, as an oxidation bath (melanism bath) By NaOH (10 g/l) and oxidation-reduction processing using NaBH<sub>4</sub> (6 g/l) as NaOH (10 g/l), NaClO<sub>2</sub> (40 g/l), Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (6 g/l), and a reduction bath The roughening layer 11 was formed in the inner layer copper pattern 4 and all the front faces of a through hole 9 (refer to drawing 3 ).

[0050] (3) using a roll coater for one side of a substrate, and applying the resin bulking agent 10 to it -- a conductor -- it is filled up between circuits 4 or in a through hole 9, and dries in 70 degrees C and 20 minutes -- making -- the field of another side -- the same -- carrying out -- the resin bulking agent 10 -- a conductor -- it was filled up between circuits 4 or in the through hole 9, and stoving was carried out in 70 degrees C and 20 minutes (refer to drawing 4 ).

[0051] (4) Above (3) It is one side of a substrate which finished processing #600 By belt sander polish using belt abrasive paper (Sankyo Rikagaku make), it ground so that the resin bulking



agent 10 might remain neither in the front face of the inner layer copper pattern 4, nor the land front face of a through hole 9, and subsequently buffing for removing the blemish by said belt sander polish was performed. Such a series of polishes were similarly performed about the field of another side of a substrate. Subsequently, 120 degree C performed [ 100 degree C ] heat-treatment of 7 hours at 180 degree C by 150 degree C for 1 hour for 3 hours for 1 hour, and the resin bulking agent 10 was hardened (refer to drawing 5).

[0052] thus, the surface section of the resin bulking agent 10 with which the through hole 9 grade was filled up and an inner layer -- a conductor -- the roughening layer 11 of circuit 4 top face -- removing -- substrate both sides -- graduating -- the resin bulking agent 10 and an inner layer -- a conductor -- the wiring substrate which the side face of a circuit 4 stuck firmly through the roughening layer 11, and the internal surface and the resin bulking agent 10 of a through hole 9 stuck firmly through the roughening layer 11 was obtained. That is, the front face of the resin bulking agent 10 and the front face of the inner layer copper pattern 4 turn into the same flat surface according to this process. Tg point of filled hardening resin was [ here, ] 155.6 \*\*, and the line coefficient of thermal expansion was 44.5x10<sup>-6</sup>/degree C.

[0053] (5) the above (4) the inner layer exposed by processing -- a conductor -- thickness which covers the enveloping layer which becomes the front face of the land of a circuit 4 and a through hole 9 from a Cu-nickel-P alloy with a thickness of 5 micrometers, the roughening layer which consists of a Cu-nickel-P needlelike alloy with a thickness of 2 micrometers, and a roughening layer front face 0.3-micrometer Sn metallic-coating layer was prepared (not shown about refer to drawing 6, however Sn layer). The formation approach is as follows. Namely, copper-sulfate 8 g/l, a nickel sulfate after carrying out acid cleaning of the substrate, processing with the catalyst solution which consists of a palladium chloride and an organic acid, giving [ carrying out software etching, ] Pd catalyst subsequently and activating this catalyst 0.6 g/l, citric-acid 15 g/l, sodium hypophosphite 29 g/l, boric-acid 31 g/l, surfactant The substrate was immersed in 0.1 g/l and the nonelectrolytic plating bath which consists of pH=9, and the roughening layer which consists of a needlelike alloy of Cu-nickel-P was deposited. Furthermore, perform the substrate at 120 degrees C by 100 degree C, and heat-treatment of 2 hours is performed at 150 degree C for 30 minutes for 30 minutes. After processing 10% of the weight in a sulfuric-acid water solution and the HOUFUTSU acid water solution of 0.2 mol/l. The 0.1 mols [1.] hoe stannous fluoride, thiourea 1.0 mol/l, the temperature of 50 degrees C, and pH=1.2 A Cu-Sn substitution reaction is carried out on conditions, and it is thickness to the front face of the roughening layer 11. 0.3-micrometer Sn metallic-coating layer was prepared (not shown about Sn layer).

[0054] (6) Above (5) To both sides of a substrate, they are the adhesives for nonelectrolytic plating of B (viscosity 1.5 Pa-s). After applying by the roll coater and leaving it for 20 minutes in the level condition, desiccation for 30 minutes (prebaking) was performed at 60 degrees C, and insulating agent layer 2a was formed. Furthermore, they are the adhesives for nonelectrolytic plating of A (viscosity 7 Pa-s) on this insulating agent layer 2a. After applying using the roll coater and leaving it for 20 minutes in the level condition, desiccation for 30 minutes was performed at 60 degrees C, and adhesives layer 2b was formed (refer to drawing 7).

[0055] (7) Above (6) The photo-mask film with which the black spot of 85 micrometerphi was printed is stuck to both sides of the substrate in which insulating agent layer 2a and adhesives layer 2b were formed, and it is an ultrahigh pressure mercury lamp. 500 mJ/cm<sup>2</sup> It exposed. By carrying out spray development of this with a DMDG solution, opening for the Bahia Halls of 85 micrometerphi was formed in the adhesives layer. Furthermore, it is the substrate concerned by the ultrahigh pressure mercury lamp 3000 mJ/cm<sup>2</sup> It exposes and is 1 hour and after that at 100 \*\*, By carrying out heat-treatment (postbake) of 5 hours at 150 degrees C, the resin insulating layer 2 between layers (adhesives layer) of the two-layer structure with a thickness of 35 micrometers of having opening (opening 6 for the Bahia hall formation) excellent in the

dimensional accuracy equivalent to a photo-mask film was formed. In addition, the timing layer which is not illustrated was partially exposed to opening used as the Bahia hall.

[0056] (8) Above (7) By immersing the substrate which processed in the chromic acid of 800 g/l for 15 minutes at 70 degrees C, and carrying out dissolution removal of the resin particle of the

front face of the resin insulating layer 2 between layers, the front face of the resin insulating layer 2 between layers concerned was made into the split face (a roughening depth of 3 micrometers), and after being immersed in the neutralization solution (product made from SHIPUREI) after that, it washed in cold water (refer to drawing 9). Furthermore, the catalyst nucleus was attached to the front face of the resin insulating layer 2 between layers, and the internal surface of the opening 6 for the Bahia halls by giving a palladium catalyst (product made from ATOTEKKU) to the front face of this substrate that carried out the surface roughening process.

[0057] (9) A substrate is immersed during the non-electrolytic copper plating bath of the following presentations, and it is thickness 0.6 to the whole split face. The non-electrolytic copper plating film 12 of mum was formed (refer to drawing 10). Furthermore, this nonelectrolytic plating film 12 was given [ 50 degrees C / 100 degree C ] to heat-treatment of 2 hours at 150 degree C by 120 degree C for 30 minutes for 30 minutes for 1 hour.

[Nonelectrolytic plating liquid]

EDTA 150 g/l copper sulfate 20 g/HCHO 30 ml/NaOH 40 g/lalpha and alpha'-bipyridyl 80 mg/IPEG 0.1 g/l [nonelectrolytic plating conditions] It is 30 minutes [0058] by whenever [ 70-degree C solution temperature ]. (10) Above (9) A commercial photosensitive dry film is stuck on the formed non-electrolytic copper plating film 12, a mask is laid, and it is 100 mJ/cm<sup>2</sup>. It exposed, the development was carried out by the 0.8 % sodium carbonate, and the plating resist 3 with a thickness of 15 micrometers was formed (refer to drawing 11).

[0059] (11) Subsequently, after processing a nonelectrolytic plating film front face in a sulfuric-acid water solution 10%, electrolytic copper plating was performed to the resist agensis part on condition that the following, and the electrolytic copper plating film 13 with a thickness of 15 micrometers was formed (refer to drawing 12). furthermore, this electrolysis plating film 13 -- it gave at 50 degrees C and gave [ for 30 minutes / 80 degrees C ] heat-treatment of 5 hours at 120 degree C by 100 degree C at 150 \*\* for 30 minutes for 30 minutes for 30 minutes.

[Electrolysis plating liquid]

Sulfuric acid 180 g/l Copper sulfate 80 g/l Additive (made in ATOTEKKU Japan, KAPARASHIDO GL)

1 M/l [Electrolysis Plating Conditions]

Current density 1 A/dm<sup>2</sup> Time amount 30 Part Temperature Room temperature [0060] (12) a conductor with a thickness of 18 micrometers which carries out surface preparation in a sulfuric-acid water solution 10%, carries out etching processing of the nonelectrolytic plating film 12 under the plating resist 3 with the mixed liquor of a sulfuric acid and a hydrogen peroxide further, carries out dissolution removal and consists of non-electrolytic copper plating film 12 and electrolytic copper plating film 13 after carrying out exfoliation removal of the plating resist 3 by KOH 5% -- the circuit (the Bahia hall is included) 5 was formed. furthermore, 70 degrees C -- 800 g/l a chromic acid -- for 3 minutes -- being immersed -- a conductor -- 1-micrometer etching processing of the front face of the adhesives layer for nonelectrolytic plating between circuits (a conductor -- located in a circuit agensis part) was carried out, and the palladium catalyst which remains on the front face was removed (refer to drawing 13).

[0061] (13) a conductor -- the substrate in which the circuit 5 was formed -- the above (5) the same processing -- carrying out -- a conductor -- thickness which covers the enveloping layer which becomes the front face of a circuit 5 from the un-needlelike alloy of Cu-nickel-P with a thickness of 3 micrometers, the roughening layer which consists of a needlelike alloy of Cu-nickel-P with a thickness of 5 micrometers, and a roughening layer front face 0.3-micrometer Sn metallic-coating layer was prepared (refer to drawing 14).

[0062] (14) the above (6) repeating the process of -- (13) -- further -- the upper conductor -- the circuit was formed. However, Sn permutation was not performed (drawing 15 -- 20 reference).

[0063] (15) Oligomer of the photosensitive grant which, on the other hand, acrylic-ized 50% of epoxy groups of 60% of the weight of the cresol novolak mold epoxy resin (Nippon Kayaku make) dissolved in DMDG (molecular weight 4000) 46.67g, 80% of the weight of the bisphenol A mold epoxy resin (the product made from oil-ized shell --) dissolved in the methyl ethyl ketone



Epicoat 1001 15.0g and an imidazole curing agent (Shikoku -- formation -- make --) the multiple-valued acrylic monomer (the Nippon Kayaku make --) which are 2E4 MZ-CN1.6 g and a photosensitive monomer R604 3g -- the same -- multiple-valued acrylic monomer (the product made from the Kyoisha chemistry, and DPE6A) 1.5 g 0.71g (the Sannopuko make, S-65) of dispersed system defoaming agents is mixed, and this mixture is received further. The benzophenone (product made from the Kanto chemistry) as a photoinitiator 2g. It is at 25 degrees C about 0.2 g. in addition viscosity in the Michler's ketone (product made from the Kanto chemistry) as a photosensitizer. The solder resist constituent adjusted to 2.0 Pa-s was obtained. In addition, measurement of viscosity is a Brookfield viscometer (Tokyo Keiki and DVL-B mold). In the case of 60rpm, they are rotor No.4 and 6rpm. The case was based on rotor No.3. [0064] (16) The above-mentioned solder resist constituent was applied to the multilayer-interconnection substrate obtained above (14) by the thickness of 20 micrometers. Subsequently, the photo-mask film with which the circle pattern was drawn after performing for 20 minutes at 70 degrees C and performing desiccation processing for 30 minutes at 70 degrees C is stuck, and it lays, and is 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. The DMTG development was exposed and carried out by ultraviolet rays. And further, it heat-treated at 120 degree C by 100 degree C for 1 hour for 1 hour, and heat-treated [ 80 degrees C ] on the conditions of 3 hours by 150 degree C for 1 hour, and the solder resist (diameter of opening 200 micrometers) layer (thickness of 20 micrometers) 14 in which the pad part carried out opening was formed.

[0065] (17) Next, the substrate in which the solder resist layer 14 was formed was immersed in the non-electrolyzed nickel-plating liquid of pH=5 which consists of nickel chloride 30 g/l, sodium hypophosphite 10 g/l, and sodium-citrate 10 g/l for 20 minutes, and the nickel-plating layer 15 with a thickness of 5 micrometers was formed in opening. Furthermore, the substrate was immersed in the non-electrolyzed gilding liquid which consists of gold cyanide potassium 2 g/l, ammonium-chloride 75 g/l, sodium-citrate 50 g/l, and sodium hypophosphite 10 g/l for 23 seconds on 93-degree C conditions, and the gilding layer 16 with a thickness of 0.03 micrometers was formed on the nickel-plating layer 15.

[0066] (18) And print soldering paste to opening of the solder resist layer 14. By carrying out a reflow at 200 degrees C, the solder bump (solder object) 17 was formed and the multilayer printed wiring board which has the solder bump 17 was manufactured (refer to drawing 21).

[0067] (Example 2) Although it was the same as that of an example 1, titanium, aluminum, zinc, iron, an indium, a thallium, cobalt, nickel, lead, a bismuth, gold, and a silver larer were formed instead of tin permuting in (5) of an example 1, and (13).

[0068] It forms by sputtering and titanium, aluminum, zinc, iron, an indium, a thallium, a bismuth, gold, and a silver larer are the thickness. It could be 0.5 micrometers. It forms with plating and cobalt, nickel, and lead are the thickness. It could be 0.5 micrometers.

コバルト : 塩化コバルト	0.6 mol/l
次亜リン酸ナトリウム	0.25mol/l
酒石酸ナトリウム	0.9 mol/l
pH	8~10
温度	90~100 ℃
ニッケル : 塩化ニッケル	
次亜リン酸ナトリウム	30 g/l
ヒドロキシ酢酸ナトリウム	10 g/l
pH	50 g/l
温度	4~6
	90℃
銅 : 酸化銅	
シアニ化ナトリウム	3.75g/l
水酸化ナトリウム	26.3g/l
温度	105 g/l
以上水溶液	塩温

[0069] (Example 1 of a comparison) In processing of the process (5) of an example, and (13), the multilayer printed wiring board which has a solder bump like an example was manufactured except having not performed acid treatment.

[0070] (Example 2 of a comparison) Although it was the same as that of an example 1, it did not heat-treat in processing of (5) of an example 1, and (13).

[0071] the multilayer printed wiring board manufactured in the example and the example of a comparison -- attaching -- a conductor -- the cross section of the surface part of a circuit -- an optical microscope and a scanning electron microscope -- observing -- a conductor -- it checked about existence to the dissolution of a circuit. the multilayer printed wiring board of examples 1 and 2 -- a conductor -- about the big dissolution of the roughening layer which consists of an enveloping layer which consists of a circuit and an un-needlelike alloy of Cu-nickel-P, and a needlelike alloy of Cu-nickel-P, it was hardly observed. on the other hand -- the multilayer printed wiring board of the examples 1 and 2 of a comparison -- a part -- a conductor -- the dissolution of a circuit was observed.

[0072] [Effect of the invention] according to [ as explained above ] this invention -- a conductor -- the dissolution by the local battery reaction of a circuit -- certain -- it can prevent -- an inner layer -- a conductor -- the multilayer printed wiring board which is excellent in the connection dependability which improved the connection dependability of a circuit and the Bahia hall can be obtained.

[ Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the triangular Fig. showing the presentation of a Cu-nickel-P alloy.

[Drawing 2] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 5] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 6] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 8] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 9] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 10] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 11] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 12] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 13] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 14] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 15] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 16] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 17] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 18] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 19] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 20] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

[Drawing 21] It is drawing showing each production process of the multilayer printed wiring board concerning this invention.

concerning this invention.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Resin Insulating Layer between Layers (Adhesives Layer for Nonelectrolytic Plating)

2a Insulating agent layer (lower layer adhesives layer for nonelectrolytic plating)

2b Adhesives layer (the upper adhesives layer for nonelectrolytic plating)

3 Plating Resist

4 Inner Layer -- Conductor -- Circuit (Inner Layer Copper Pattern)

5 Outer Layer -- Conductor -- Circuit (Outer Layer Copper Pattern)

6 Opening for Bahia Halls

7 Bahia Hall

8 Copper Foil

9 Through Hole

10 Resin Bulking Agent

11 Roughening Layer

110 Enveloping Layer

12 Nonelectrolytic Plating Film (Non-Electrolytic Copper Plating Film)

13 Electrolysis Plating Film (Electrolytic Copper Plating Film)

14 Solder Resist Layer

15 Nickel-Plating Layer

16 Gilding Layer

17 Solder Bump (Solder Object)

[Translation done.]

# MANUFACTURE OF MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

Publication number: JP11068315

Publication date: 1999-03-09

Inventor: UNO HIROAKI; ASAI MOTOO

Applicant: IBIDEN CO LTD

Classification:

- international: C23C18/54; H05K3/38; H05K3/46; H05K3/38;  
C23C18/54; H05K3/38; H05K3/46; H05K3/38; (IPC1-7):  
H05K3/46; C23C18/54; H05K3/38

- European:

Application number: JP19970226405 19970822

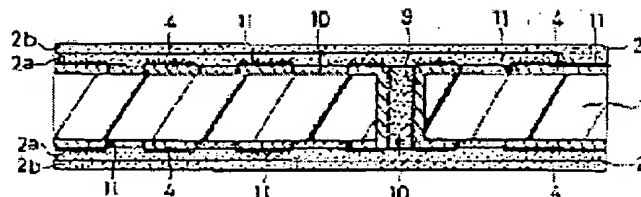
Priority number(s): JP19970226405 19970822

Report a data error here

## Abstract of JP11068315

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To surely protect a Cu-Ni-P needle alloy layer and a conductor circuit from dissolution to be caused by a local galvanic reaction by a method wherein a roughened layer is formed on the surface of the conductor circuit provided to a board, and subjected to a thermal treatment, and then an interlayer insulating film is formed thereon.

**SOLUTION:** A copper foil is laminated on both sides of a glass epoxy resin board 1 respectively for the formation of a copper-plated laminated board, a through-hole 9 is provided to the copper-plated laminated board, and an inner copper pattern 4 is formed on both the surfaces of the board 1 by etching the copper foils. A roughened layer 11 is formed on all the surfaces of the inner copper patterns 4 and the through-hole 9, and resin filler 10 is filled into the through-hole 9. The surface part of the resin filler 10 and the roughened layer 11 are removed to make the surface of the board 1 smooth, an insulator layer 2a and an adhesive layer 2b are formed on both the surfaces of the board 1 respectively so as to form interlayer resin insulating layers 2 of two-layered structure.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-68315

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	N
			E
			S
C 2 3 C 18/54		C 2 3 C 18/54	
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	B
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-226405

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月22日

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 宇野 浩彰

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ  
ン株式会社内

(72) 発明者 浅井 元雄

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ  
ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Cu-Ni-P針状合金層や導体回路の局部電池反応による溶解を確実に防止して、断線等の不良を抑止し得る多層プリント配線板の製造方法を提案すること。

【解決手段】 多層プリント配線板を製造するに当たり、基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、加熱処理および/または酸処理を施し、さらに必要に応じて金属被覆層を形成してから、層間絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多層プリント配線板を製造するに当たり、基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成し、加熱処理を施した後、層間絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項2】 基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層にバイアホールのための開口部を設けて、該層間絶縁層上に導体回路を形成することにより、基板上の導体回路と層間絶縁層上の導体回路とを、前記開口部から露出する粗化層を介して電氣的に接続する多層プリント配線板の製造方法において、前記粗化層は、加熱処理が施されることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項3】 基板上に設けられた導体回路の表面に、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなる粗化層を形成することを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記加熱処理は、100～150℃で30分～3時間の処理であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】 多層プリント配線板を製造するに当たり、基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、該粗化層表面を酸処理し、次いで該粗化層表面にイオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属からなる金属被覆層を形成し、さらに層間絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項6】 基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層にバイアホールのための開口部を設けて、該層間絶縁層上に導体回路を形成することにより、基板上の導体回路と層間絶縁層上の導体回路とを、前記開口部から露出する粗化層を介して電氣的に接続する多層プリント配線板の製造方法において、

前記粗化層は、その表面を酸処理した後、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属からなる金属被覆層で被覆されることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項7】 基板上に設けられた導体回路の表面に、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなる粗化層を形成し、酸処理後にスズ膜を形成することを特徴とする請求項5または6に記載の製造方法。

【請求項8】 前記酸処理は、硫酸、硝酸、ホウフッ酸およびカルボン酸のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種の水溶液を用いることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】 多層プリント配線板を製造するに当たり、基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成し、加熱処理を施した後、該粗化層表面を酸処理し、次

いで該粗化層表面にイオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属からなる金属被覆層を形成し、さらに層間絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項10】 基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層にバイアホールのための開口部を設けて、該層間絶縁層上に導体回路を形成することにより、基板上の導体回路と層間絶縁層上の導体回路とを、前記開口部から露出する粗化層を介して電氣的に接続する多層プリント配線板の製造方法において、

前記粗化層は、加熱処理が施されて、その表面を酸処理した後、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属からなる金属被覆層で被覆されることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項11】 基板上に設けられた導体回路の表面に、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなる粗化層を形成し、酸処理後にスズ膜を形成することを特徴とする請求項9または10に記載の製造方法。

【請求項12】 前記酸処理は、硫酸、硝酸、ホウフッ酸およびカルボン酸のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種の水溶液を用いることを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】 前記加熱処理は、100～150℃で30分～3時間の処理であることを特徴とする請求項9～12のいずれか1項に記載の多層プリント配線板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線板の製造方法に関し、特に、粗化層や導体回路の局部電池反応による溶解を確実に防止して、層間絶縁層と導体回路の剥離、断線等を抑止し得る多層プリント配線板の製造方法について提案する。

【0002】

【従来の技術】近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平4-55555号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる層間樹脂絶縁剤を塗布し、これを乾燥したのち露光、現像することにより、バイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層を形成し、次いで、この層間樹脂絶縁層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面に感光性の樹脂層を露光、現像処理してなるめっきレジストを設け、その後、めっきレジスト非形成部分に無電解めっきを施してバイアホールを含む導体回路パターンを形成し、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したアディティブ法によるビルドアップ配線基板が得られる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような方法で製造される多層プリント配線板において、基板上に形成された内層側の導体回路は、その導体回路上の層間樹脂絶縁層との密着を確保するために、その表面に粗化处理が施される。例えば、特開平6-283860号公報には、銅導体パターンにCu-Ni-Pからなる針状合金めっきを施すことにより、その導体表面を粗化处理する方法が開示されている。

【0004】しかしながら、このCu-Ni-Pからなる針状合金めっきを銅導体パターンに施す粗化处理では、後工程で層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口を設けると、その開口から、Cu-Ni-Pの針状合金めっき層が露出することになる。そのため、プリント配線板を製造するにあたり、層間樹脂絶縁層を酸や酸化剤で粗化处理したり、ソフトエッチング液にて配線板を処理する際に、このような酸、酸化剤あるいはソフトエッチング液に導体回路が接触し、Cu-Ni-Pの針状合金めっき層や導体回路が溶解するという問題があった。

【0005】このような問題を克服できる技術として、発明者らは、先に特開平9-130050号公報において、Cu-Ni-Pからなる針状合金層の表面をスズ置換めっきして、粗化層をスズ層で被覆する方法を提案した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなスズ層による被覆をおこなっても、まれにCu-Ni-P針状合金層や導体回路が溶解するという現象が見られた。この現象は、特に、導体回路が電解めっき膜および無電解めっき膜で構成されるセミアディティブ法では、大きなボイドとなって配線板の接続信頼性を悪化させる原因となった。

【0007】本発明の主たる目的は、Cu-Ni-P針状合金層や導体回路の局部電池反応による溶解を確実に防止して、断線等の不良を抑止し得る多層プリント配線板の製造方法を提案することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した。その結果、Cu-Ni-P針状合金層や導体回路が溶解する原因が、①Cu-Ni-Pからなる針状合金の結晶性が低いこと、②Cu-Ni-Pからなる針状合金表面に酸化膜などの銅とスズの置換反応を妨害する因子が存在していること、にあると推定した。即ち、Cu-Ni-Pからなる針状合金は、その結晶性が低いために溶解しやすく、酸、酸化剤およびソフトエッチング液に触れて局部電池反応を起こして溶解してしまい、また、Cu-Ni-Pからなる針状合金は、その表面に酸化膜などの銅とスズの置換反応を妨害する因子が存在しているため、スズ置換が不十分となり、酸、酸化剤およびソフトエッチング液と接触して局部電池反応を起こして溶解してしまう、と考えた。このような推定に基づき、

発明者らは、導体回路表面に結晶合金からなる粗化層を形成し、この粗化層を、加熱処理することで結晶性を向上させて溶解しにくくさせること、ならびに、結晶合金からなる粗化層表面の酸化膜などを酸処理にて除去することで、その粗化層表面に金属被覆層をより完全に形成させて、導体回路が溶解するような局部電池反応を抑制することにより、前述の問題を解決できることを知見し、本発明に想到するに至ったのである。

【0009】すなわち、本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

(1) 多層プリント配線板を製造するに当たり、基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成し、加熱処理を施した後、層間絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

(2) 基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層にバイアホールのための開口部を設けて、該層間絶縁層上に導体回路を形成することにより、基板上の導体回路と層間絶縁層上の導体回路とを、前記開口部から露出する粗化層を介して電気的に接続する多層プリント配線板の製造方法において、前記粗化層は、加熱処理が施されることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

【0010】上記(1)または(2)に記載の製造方法において、基板上に設けられた導体回路の表面には、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなる粗化層を形成することが好ましい。また、前記加熱処理は、100～150℃で30分～3時間の処理であることが好ましい。

【0011】(3) 多層プリント配線板を製造するに当たり、基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、該粗化層表面を酸処理し、次いで該粗化層表面にイオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属からなる金属被覆層を形成し、さらに層間絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

(4) 基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層にバイアホールのための開口部を設けて、該層間絶縁層上に導体回路を形成することにより、基板上の導体回路と層間絶縁層上の導体回路とを、前記開口部から露出する粗化層を介して電気的に接続する多層プリント配線板の製造方法において、前記粗化層は、その表面を酸処理した後、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属からなる金属被覆層で被覆されることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

【0012】上記(3)または(4)に記載の製造方法において、基板上に設けられた導体回路の表面には、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなる粗化層を形成し、酸処理後にスズ膜を形成することが好ましい。また、前記酸処理は、硫酸、硝酸、ホウフッ酸およびカルボン酸



のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種の水溶液を用いることが好ましい。

【0013】(5) 多層プリント配線板を製造するに当たり、基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成し、加熱処理を施した後、該粗化層表面を酸処理し、次いで該粗化層表面にイオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属からなる金属被覆層を形成し、さらに層間絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

(6) 基板上に設けられた導体回路の表面に粗化層を形成した後、層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層にパイアホールのための開口部を設けて、該層間絶縁層上に導体回路を形成することにより、基板上の導体回路と層間絶縁層上の導体回路とを、前記開口部から露出する粗化層を介して電氣的に接続する多層プリント配線板の製造方法において、前記粗化層は、加熱処理が施されて、その表面を酸処理した後、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属からなる金属被覆層で被覆されることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

【0014】上記(5)または(6)に記載の製造方法において、基板上に設けられた導体回路の表面には、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなる粗化層を形成し、酸処理後にスズ膜を形成することが好ましい。また、前記酸処理は、硫酸、硝酸、ホウフッ酸およびカルボン酸のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種の水溶液を用いることが好ましい。さらに、前記加熱処理は、100～150℃で30分～3時間の処理であることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】上記(1)および(2)に記載の本発明にかかる製造方法によれば、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金層などの結晶性の粗化層を、加熱処理することによってその結晶性を向上させ、酸、酸化剤、ソフトエッチング液に対する粗化層の耐性を向上させることができる。これにより、粗化層が溶解しにくくなり、局部電池反応を抑制することができる。

【0016】上記(3)および(4)に記載の本発明にかかる製造方法によれば、粗化層表面を酸処理した後、スズなどの金属被覆層を形成するので、粗化層表面を完全に被覆でき、局部電池反応の進行を妨害して、粗化層それ自体や導体回路の溶解を抑制することができる。

【0017】上記(5)および(6)に記載の本発明にかかる製造方法によれば、粗化層を加熱処理した後に酸処理するので、加熱処理によって粗化層の表面に生じた酸化膜を有利に除去でき、スズなどの金属被覆層が形成しやすくなる。その結果、この方法によれば、粗化層の結晶性向上と粗化層の完全な被覆を共に達成できるので、粗化層や導体回路の局部電池反応による溶解を抑制する点で特に有利である。

【0018】このような本発明の方法において、基板上に設けられた導体回路の表面に形成される粗化層としては、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなる層が最適である。この理由は、かかる針状合金は層間樹脂絶縁層との密着性に優れるからである。ここで、針状合金を形成できるCu-Ni-P合金の組成を三成分系の三角図(図1参照)に示す。この三角図から明らかなように針状合金を形成できる組成は、(Cu, Ni, P) = (100, 0, 0)、(90, 10, 0)、(90, 0, 10)で囲まれる範囲内のものがよい。

【0019】この針状合金は、結晶性の合金であるため、加熱処理(いわゆるアニール)することにより、その結晶性を向上させることができる。その加熱処理は、100～150℃で30分～3時間の熱処理であることが好ましい。この理由は、加熱処理温度が低すぎるとアニールの効果が低く、一方、加熱処理温度が高すぎると銅-ニッケル-リンの合金の酸化が進行するからである。

【0020】銅-ニッケル-リンなどの針状合金からなる粗化層は、空气中に放置したり、前述のような加熱処理によって、その表面に酸化膜が生じる。本発明では、このような酸化膜を酸処理により除去することができる。これにより、銅-ニッケル-リン針状合金からなる粗化層の表面に、スズなどの金属被覆層を置換めつきなどで容易に形成できるようになる。

【0021】したがって本発明では、針状合金からなる粗化層に対して加熱処理および/または酸処理を施すと、針状合金の結晶性向上および/または針状合金の確実な表面被覆が実現でき、局部電池反応を阻害せしめ、銅-ニッケル-リンの針状合金や導体回路の溶解を抑制できるのである。

【0022】本発明において、上記金属被覆層は、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属もしくは貴金属の層である。ここで、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属としては、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種を用いることができる。また、貴金属としては、金、銀、白金、パラジウムを用いることができる。特に、無電解置換めつきにより粗化層に追従した薄い層を形成できる点で、スズを用いることが有利である。なお、この金属被覆層は、その厚さを0.1～2μmとすることが望ましい。

【0023】本発明において、前記酸処理は、硫酸、硝酸、ホウフッ酸、カルボン酸から選ばれるいずれか少なくとも1種の酸水溶液に浸漬するか、あるいはその酸水溶液をスプレーすることにより行われる。この酸水溶液の濃度は、硫酸では1～20重量%、ホウフッ酸では0.05～1.0mol%程度である。

【0024】本発明の方法では、導体回路と粗化層の間に被覆層を形成してもよい。この被覆層は、ニッケル、

コバルト、もしくは銅-ニッケル-リン合金から選ばれ  
るいずれか少なくとも1種からなることが望ましく、特  
に、銅-ニッケル-リン合金が最適である。この理由  
は、被覆層は、局部電池反応を防止するという観点から  
上記粗化層と同種の金属であることが望ましいからであ  
る。即ち、粗化層として銅-ニッケル-リンの針状合金  
が最適であることから、被覆層としては、銅-ニッケル  
-リン合金が最適なのである。

【0025】導体回路と粗化層の間に被覆層を形成する  
場合、前記粗化層の厚みは1~5 $\mu\text{m}$ とし、前記被覆層  
の厚みは1~10 $\mu\text{m}$ とすることが望ましい。この理由  
は、被覆層が薄すぎると、導体回路表面に被覆されない  
部分が生じて、局部電池反応による導体回路溶解のおそ  
れがあるからであり、逆に、被覆層が厚すぎると、導体  
回路間あるいは層間の絶縁を維持しにくくなるからであ  
る。一方、粗化層が薄すぎると、層間樹脂絶縁層との密  
着性に乏しくなり、逆に、粗化層が厚すぎると、層間あ  
るいは導体間の絶縁を維持しにくくなるからである。

【0026】本発明において、導体回路表面に、粗化層  
として銅-ニッケル-リンの針状合金層を形成する場合、  
ならびにスズの置換めっきにより粗化層表面を被覆す  
る場合のめっき方法について説明する。本発明では、  
導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッ  
ケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬  
し、銅-ニッケル-リン針状合金からなる粗化層を形成  
することが好ましい。

【0027】上記めっき水溶液は、銅イオン濃度、ニッ  
ケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度、錯化剤濃度  
を、それぞれ  $2.2 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.25 \text{ mol/l}$ 、 $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/l}$  となるように調整しておくことが望まし  
い。なお、錯化剤としては、クエン酸などのヒドロキシ  
カルボン酸が好適である。より具体的な無電解めっき液  
組成としては、硫酸銅 1~40g/l、硫酸ニッケル 0.1  
~6.0 g/l、クエン酸 10~20g/l、次亜リン酸塩 10  
~100 g/l、ホウ酸 10~40g/l、界面活性剤 0.01~  
10g/l からなる液組成のめっき浴を用いることが望まし  
い。

【0028】また、スズにより粗化層表面の置換被覆を  
行う場合は、ホウフッ化スズ-チオ尿素、塩化スズ-チ  
オ尿素液を使用する。これにより、Cu-Snの置換反応で  
0.1~2 $\mu\text{m}$ 程度のSn金属被覆層が形成される。一方、  
貴金属により粗化層表面を被覆する場合は、スパッタや  
蒸着などの方法が採用できる。

【0029】本発明では、導体回路を被覆する層間樹脂  
絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ま  
しい。この無電解めっき用接着剤としては、硬化処理さ  
れた酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、硬  
化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化  
の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。こ

の理由は、かかる接着剤を用いて形成した層間樹脂絶縁  
層は、酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒  
子が溶解除去されて、表面に蛸つば状のアンカーからな  
る粗化面が形成できるからである。

【0030】この無電解めっき用接着剤において、特に  
硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒  
径が10 $\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が2 $\mu\text{m}$   
以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、③平均粒  
径が2 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が  
2 $\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④平均粒径が  
2~10 $\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が2 $\mu\text{m}$   
以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少な  
くとも1種を付着させてなる疑似粒子、⑤平均粒径が0.1  
~0.8 $\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末と平均粒径0.8 $\mu\text{m}$ を超え  
平均粒径2 $\mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末の混合物、から選  
ばれるいずれか少なくとも1種を用いることが望まし  
い。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからで  
ある。

【0031】耐熱性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリ  
イミド樹脂、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂との複合体を  
用いることができる。複合させる熱可塑性樹脂として  
は、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニ  
レンエーテル(PPE)、ポリフェニレンスルフィド(P  
PES)などが挙げられる。また、酸や酸化剤に溶解す  
る耐熱性樹脂粒子としては、エポキシ樹脂(特にアミン  
系硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂がよい)粒子、アミ  
ノ樹脂粒子がある。

【0032】次に、本発明にかかるプリント配線板を製  
造する一方法について説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターンを形成した  
配線基板を作製する。このコア基板への銅パターンの形  
成は、銅張積層板をエッチングして行うか、あるいは、  
ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基  
板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形  
成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに  
無電解めっきを施して行う方法がある。さらに必要に応  
じて、導体回路表面に粗化層を形成する。粗化層の形成  
方法としては、酸化(黒化)-還元処理、銅表面を粒界  
に沿ってエッチングして粗化面を形成する方法などがあ  
る。なお、コア基板には、スルーホールが形成され、こ  
のスルーホールを介して表面と裏面の配線層を電気的に  
接続することができる。また、スルーホールおよびコア  
基板の導体回路間には樹脂が充填されて、平滑性を確保  
してもよい。さらに、コア基板の導体回路表面、スルー  
ホールのランド表面には、前述のように、銅-ニッケル  
-リン針状合金からなる粗化層を形成した後、加熱処理  
および/または酸処理を施したり、スズなどによる置換  
めっきを行って金属被覆層を形成したりすることができ  
る。

【0033】(2) 次に、前記(1)で作製した配線基板の

上に、層間樹脂絶縁層を形成する。特に本発明では、層間樹脂絶縁材として前述した無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。

【0034】(3) 形成した無電解めっき用接着剤層を乾燥した後、必要に応じてバイアホール形成用開口を設ける。感光性樹脂の場合は、露光、現像してから熱硬化することにより、また、熱硬化性樹脂の場合は、熱硬化したのちレーザー加工することにより、前記接着剤層にバイアホール形成用の開口部を設ける。

【0035】(4) 次に、硬化した前記接着剤層の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を酸あるいは酸化剤によって溶解除去し、接着剤層表面を粗化処理する。ここで、上記酸としては、リン酸、塩酸、硫酸、あるいは蟻酸や酢酸などの有機酸があるが、特に有機酸を用いることが望ましい。粗化処理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）を用いることが望ましい。

【0036】(5) 次に、接着剤層表面を粗化した配線基板に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムがよい。

【0037】(6) 次に、無電解めっき用接着剤層の表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する。無電解めっき膜の厚みは 0.5～5 μm である。なお、無電解めっき膜は、50～150 °C で 30分～4 時間の加熱処理を施すことが望ましい。酸や酸化剤に対する耐性を向上させるためである。

【0038】(7) 次に、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。めっきレジスト組成物としては、特にクレゾールノボラック型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとイミダゾール硬化剤からなる組成物を用いることが望ましく、他に市販品を使用することもできる。

【0039】(8) 次に、めっきレジスト非形成部に厚み 5～20 μm の電解めっきを施し、導体回路、ならびにバイアホールを形成する。電解めっきを施す前に、予め、表面の酸化膜を除去すべく、有機酸、塩酸、硫酸などの酸で表面処理してもよい。このような表面処理はめっきレジスト形成前でも、後でもよい。ここで、上記電解めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。なお、電解めっき膜は、50～150 °C で 30分～7 時間の加熱処理を施すことが望ましい。酸や酸化剤に対する耐性を向上させるためである。

【0040】(9) そして、めっきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどのエッチング液で無電解めっき膜

を溶解除去して、独立した導体回路とする。無電解めっき膜をエッチング除去する前に、予め、有機酸、塩酸、硫酸などの酸でめっき膜表面の酸化膜を除去しておくことよい。酸化膜の存在により、エッチングレートが変わってしまい、エッチング残りが発生するからである。

【0041】(10) 次に、前記(9) で形成した導体回路の表面に、前述のように、銅-ニッケル-リン針状合金からなる粗化層を形成した後、加熱処理および／または酸処理を施したり、スズなどによる置換めっきを行って金属被覆層を形成したりする。

(11)そして、この基板上に層間樹脂絶縁層として、無電解めっき用接着剤層を形成する。

(12)さらに、前記(3)～(9)の工程を繰り返してさらに上層の導体回路を設け、片面3層の6層両面多層プリント配線板を得る。

【0042】以上の説明は、セミアティティブ法と呼ばれる方法により形成した例であり、本発明は、無電解めっき用接着剤層を粗化した後、触媒核を付与し、めっきレジストを設け、無電解めっきを行い導体回路を形成する、いわゆるフルアティティブ法にも適用することが可能である。

【0043】(13)次に、前記(12)で得られた多層配線基板に、ソルダーレジスト組成物を塗布し、次いでその塗膜を乾燥した後、この塗膜に、開口部を描画したフォトマスクフィルムを載置して露光、現像処理することにより、導体回路のうちパッド部分を露出させた開口部を有するソルダーレジストを形成する。ここで、前記開口部の開口径は、パッドの径よりも大きくすることができ、パッドを完全に露出させてもよい。また、逆に前記開口部の開口径は、パッドの径よりも小さくすることができ、パッドの周縁をソルダーレジストで被覆することができる。この場合、パッドをソルダーレジストで抑えることができ、パッドの剥離を防止できる。

【0044】(14)次に、前記開口部から露出した前記パッド部上に「ニッケル-金」の金属層を形成する。

(15)そして、前記開口部から露出した前記パッド部上にはんだ体を供給し、はんだ体を有するプリント配線板が得られる。以下、実施例をもとについて説明する。

【0045】

【実施例】

(実施例1)

A. 無電解めっき用接着剤A（上層用）の調製

①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製：分子量2500）の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー（東亜合成製、アロニックスM315）3.15重量部、消泡剤（サンノブコ製、S-65）0.5重量部、NMP 3.6重量部を攪拌混合した。

②. ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール）の平均粒

径  $1.0\mu\text{m}$  を 7.2 重量部、平均粒径  $0.5\mu\text{m}$  のものを 3.09 重量部を混合した後、さらに NMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。

③. イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2 重量部、光開始剤（チバガイギー製、イルガキュア I-907）2 重量部、光増感剤（日本化薬製、DET-X-S）0.2 重量部、NMP 1.5 重量部を攪拌混合した。これらを混合して無電解めっき用接着剤を調製した。

【0046】B. 無電解めっき用接着剤 B（下層用）の調製

①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量 2500）の 25% アクリル化物を 80wt% の濃度で DMDG に溶解させた樹脂液を 35 重量部、感光性モノマー（東亜合成製、アロニックス M315）4 重量部、消泡剤（サンプロコ製、S-65）0.5 重量部、NMP 3.6 重量部を攪拌混合した。

②. ポリエーテルスルホン（PES）12 重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール）の平均粒径  $0.5\mu\text{m}$  のものを 14.49 重量部、を混合した後、さらに NMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。

③. イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2 重量部、光開始剤（チバガイギー製、イルガキュア I-907）2 重量部、光増感剤（日本化薬製、DET-X-S）0.2 重量部、NMP 1.5 重量部を攪拌混合した。これらを混合して、2 層構造の層間樹脂絶縁層を構成する下層側の絶縁剤層として用いられる無電解めっき用接着剤を調製した。

【0047】C. 樹脂充填剤の調製

①. ビスフェノール F 型エポキシモノマー（油化シェル製、分子量 310, YL983U）100 重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径  $1.6\mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  球状粒子（アドマテック製、CRS 1101-CE、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み（ $15\mu\text{m}$ ）以下とする）170 重量部、レベリング剤（サンプロコ製、ベレノール S4）1.5 重量部を 3 本ロールにて混練して、その混合物の粘度を  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  で 45,000～49,000cps に調整した。

②. イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）6.5 重量部。これらを混合して樹脂充填剤 10 を調製した。

【0048】D. プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ 1mm のガラスエポキシ樹脂または BT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板 1 の両面に  $18\mu\text{m}$  の銅箔 8 がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした（図 2 参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、無電解めっき処理を施してスルーホール 9 を形成し、さらに、銅箔 8 を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板 1 の両面に内層銅パターン 4 を形成した。

【0049】(2) 内層銅パターン 4 およびスルーホール

9 を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、酸化浴（黒化浴）として、 $\text{NaOH}$ （ $10\text{g/l}$ ）、 $\text{NaClO}_2$ （ $40\text{g/l}$ ）、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ （ $6\text{g/l}$ ）、還元浴として、 $\text{NaOH}$ （ $10\text{g/l}$ ）、 $\text{NaBH}_4$ （ $6\text{g/l}$ ）を用いた酸化-還元処理により、内層銅パターン 4 およびスルーホール 9 の全表面に粗化層 11 を設けた（図 3 参照）。

【0050】(3) 樹脂充填剤 10 を、基板の片面にロールコータを用いて塗布することにより、導体回路 4 間あるいはスルーホール 9 内に充填し、 $70^\circ\text{C}$ 、20 分間で乾燥させ、他方の面についても同様にして樹脂充填剤 10 を導体回路 4 間あるいはスルーホール 9 内に充填し、 $70^\circ\text{C}$ 、20 分間で加熱乾燥させた（図 4 参照）。

【0051】(4) 前記(3)の処理を終えた基板の片面を、#600 のベルト研磨紙（三共理化学製）を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン 4 の表面やスルーホール 9 のランド表面に樹脂充填剤 10 が残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。次いで、 $100^\circ\text{C}$  で 1 時間、 $120^\circ\text{C}$  で 3 時間、 $150^\circ\text{C}$  で 1 時間、 $180^\circ\text{C}$  で 7 時間の加熱処理を行って樹脂充填剤 10 を硬化した（図 5 参照）。

【0052】このようにして、スルーホール 9 等に充填された樹脂充填剤 10 の表層部および内層導体回路 4 上面の粗化層 11 を除去して基板両面を平滑化し、樹脂充填剤 10 と内層導体回路 4 の側面とが粗化層 11 を介して強固に密着し、またスルーホール 9 の内壁面と樹脂充填剤 10 とが粗化層 11 を介して強固に密着した配線基板を得た。即ち、この工程により、樹脂充填剤 10 の表面と内層銅パターン 4 の表面が同一平面となる。ここで、充填した硬化樹脂の Tg 点は  $155.6^\circ\text{C}$ 、線熱膨張係数は  $44.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  であった。

【0053】(5) 前記(4)の処理で露出した内層導体回路 4 およびスルーホール 9 のランドの表面に、厚さ  $5\mu\text{m}$  の Cu-Ni-P 合金からなる被覆層、厚さ  $2\mu\text{m}$  の Cu-Ni-P 針状合金からなる粗化層および粗化層表面を被覆する厚さ  $0.3\mu\text{m}$  の Sn 金属被覆層を設けた（図 6 参照、但し、Sn 層については図示しない）。その形成方法は以下のようである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅  $8\text{g/l}$ 、硫酸ニッケル  $0.6\text{g/l}$ 、クエン酸  $15\text{g/l}$ 、次亜リン酸ナトリウム  $29\text{g/l}$ 、ホウ酸  $31\text{g/l}$ 、界面活性剤  $0.1\text{g/l}$ 、 $\text{pH}=9$  からなる無電解めっき浴に基板を浸漬し、Cu-Ni-P の針状合金からなる粗化層を析出させた。さらに、その基板を、 $100^\circ\text{C}$  で 30 分、 $120^\circ\text{C}$  で 30 分、 $150^\circ\text{C}$  で 2 時間の加熱処理を施し、10 重量% 硫酸水溶液、および  $0.2\text{mol/l}$  のホウフッ酸水溶液で処理した後、ホウフッ酸スズ  $0.1\text{mol/l}$ 、チオ尿素  $1.0\text{mol/l}$ 、温度  $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=1.2$

の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ0.3 $\mu$ mのSn金属被覆層を設けた(Sn層については図示しない)。

【0054】(6)前記(5)の基板の両面に、Bの無電解めっき用接着剤(粘度1.5Pa $\cdot$ s)をロールコートで塗布し、水平状態で20分間放置してから、60 $^{\circ}$ Cで30分の乾燥(ブリベーク)を行い、絶縁剤層2aを形成した。さらにこの絶縁剤層2aの上にAの無電解めっき用接着剤(粘度7Pa $\cdot$ s)をロールコートを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60 $^{\circ}$ Cで30分の乾燥を行い、接着剤層2bを形成した(図7参照)。

【0055】(7)前記(6)で絶縁剤層2aおよび接着剤層2bを形成した基板の両面に、85 $\mu$ m $\phi$ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により500mJ/cm $^2$ で露光した。これをDMDG溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に85 $\mu$ m $\phi$ のバイアホール用開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯により3000mJ/cm $^2$ で露光し、100 $^{\circ}$ Cで1時間、その後150 $^{\circ}$ Cで5時間の加熱処理(ポストベーク)をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口(バイアホール形成用開口6)を有する厚さ35 $\mu$ mの2層構造の層間樹脂絶縁層(接着剤層)2を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、図示しないスズめっき層を部分的に露出させた。

【0056】(8)前記(7)の処理を施した基板を、800g/lのクロム酸に70 $^{\circ}$ Cで15分間浸漬して、層間樹脂絶縁層2の表面の樹脂粒子を溶解除去することにより、当該層間樹脂絶縁層2の表面を粗面(粗化深さ3 $\mu$ m)とし、その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから\*

〔電解めっき液〕

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加剤(アトテックジャパン製、カバラシドGL)	1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A/dm $^2$
時間	30 分
温度	室温

【0060】(12)めっきレジスト3を5%KOHで剥離除去した後、10%硫酸水溶液で表面処理し、さらにそのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ18 $\mu$ mの導体回路(バイアホールを含む)5を形成した。さらに、70 $^{\circ}$ Cで800g/lのクロム酸に3分間浸漬して、導体回路間(導体回路非形成部分に位置する)の無電解めっき用接着剤層の表面を1 $\mu$ mエッチング処理し、その表面に残存するパラジウム触媒を除去した(図13参照)。

【0061】(13)導体回路5を形成した基板に、前記(5)と同様の処理を行い、導体回路5の表面に厚さ3 $\mu$

\*水洗いした(図9参照)。さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、層間樹脂絶縁層2の表面およびバイアホール用開口6の内壁面に触媒核を付けた。

【0057】(9)以下の組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ0.6 $\mu$ mの無電解銅めっき膜12を形成した(図10参照)。さらに、この無電解めっき膜12を、50 $^{\circ}$ Cで1時間、100 $^{\circ}$ Cで30分、120 $^{\circ}$ Cで30分、150 $^{\circ}$ Cで2時間の加熱処理に施した。

〔無電解めっき液〕

EDTA	150 g/l
硫酸銅	20 g/l
HCHO	30 ml/l
NaOH	40 g/l
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ピピリジル	80 mg/l
PEG	0.1 g/l

〔無電解めっき条件〕70 $^{\circ}$ Cの液温度で30分

【0058】(10)前記(9)で形成した無電解銅めっき膜12上に市販の感光性ドライフィルムを張り付け、マスクを載置して、100mJ/cm $^2$ で露光し、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 $\mu$ mのめっきレジスト3を設けた(図11参照)。

【0059】(11)ついで、10%硫酸水溶液で無電解めっき膜表面を処理した後、レジスト非形成部分に以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 $\mu$ mの電解銅めっき膜13を形成した(図12参照)。さらに、この電解めっき膜13を、50 $^{\circ}$ Cで30分、80 $^{\circ}$ Cで30分、100 $^{\circ}$ Cで30分、120 $^{\circ}$ Cで30分、150 $^{\circ}$ Cで5時間の加熱処理に施した。

mのCu-Ni-Pの非針状合金からなる被覆層、厚さ5 $\mu$ mのCu-Ni-Pの針状合金からなる粗化層および粗化層表面を被覆する厚さ0.3 $\mu$ mのSn金属被覆層を設けた(図14参照)。

【0062】(14)前記(6)～(13)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成した。但し、Sn置換は行わなかった(図15～20参照)。

【0063】(15)一方、DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を46.67g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂

(油化シェル製、エピコート1001) 15.0g、イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN) 1.6g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬製、R604) 3g、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学製、DPE6A) 1.5g、分散系消泡剤(サンノブコ社製、S-65) 0.71gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)を2g、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)を0.2g加えて、粘度を25°Cで2.0Pa・sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。なお、粘度測定は、B型粘度計(東京計器、DVL-B型)で60rpmの場合はローターNo. 4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

【0064】(16)前記(14)で得られた多層配線基板に、上記ソルダーレジスト組成物を20μmの厚さで塗布した。次いで、70°Cで20分間、70°Cで30分間の乾燥処理を行った後、円パターンが描画されたフォトマスクフィルムを密着させて載置し、1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線で露光し、DMTC現像処理した。そしてさらに、80°Cで1時間、100°Cで1時間、120°Cで1時間、150°Cで3時間の条件で加熱処理し、パッド部分が開口した(開口径200μm)ソルダーレジスト層(厚み20μm)14を形成した。

【0065】(17)次に、ソルダーレジスト層14を形成した基板を、塩化ニッケル30g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/l、クエン酸ナトリウム10g/lからなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5μmのニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2g/l、塩化アンモニウム75g/l、クエン酸ナトリウム50g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/lからなる無電解金めっき液に93°Cの条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層15上に厚さ0.03μmの金めっき層16を形成した。

【0066】(18)そして、ソルダーレジスト層14の開口部に、はんだペーストを印刷して200°Cでリフローすることによりはんだバンプ(はんだ体)17を形成し、はんだバンプ17を有する多層プリント配線板を製造した(図21参照)。

【0067】(実施例2) 実施例1と同様であるが、実施例1の(5)、(13)においてスズで置換する代わりにチタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、鉛、ビスマス、金、銀層を形成した。

【0068】チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、ビスマス、金、銀層は、スパッタリングにより形成し、その厚さは0.5μmとした。コバルト、ニッケル、鉛はめっきにて形成し、その厚さを0.5μmとした。

コバルト：塩化コバルト	0.6 mol/l
次亜リン酸ナトリウム	0.26mol/l
酒石酸ナトリウム	0.9 mol/l
pH	8~10
温度	90~100 °C
以上水溶液	
ニッケル：塩化ニッケル	30 g/l
次亜リン酸ナトリウム	10 g/l
ヒドロキシ酢酸ナトリウム	50 g/l
pH	4~6
温度	90°C
以上水溶液	
鉛：酸化鉛	3.75g/l
シアン化ナトリウム	26.3g/l
水酸化ナトリウム	105 g/l
温度	室温
以上水溶液	

【0069】(比較例1) 実施例の工程(5)、(13)の処理において、酸処理を行わなかったこと以外は、実施例と同様にしてはんだバンプを有する多層プリント配線板を製造した。

【0070】(比較例2) 実施例1と同様であるが、実施例1の(5)、(13)の処理において、加熱処理を行わなかった。

【0071】実施例、比較例で製造した多層プリント配線板につき、導体回路の表面部分の断面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察し、導体回路の溶解の有無について確認した。実施例1、2の多層プリント配線板については、導体回路、Cu-Ni-Pの非針状合金からなる被覆層およびCu-Ni-Pの針状合金からなる粗化層の大きな溶解については殆ど観察されなかった。これに対して、比較例1、2の多層プリント配線板については、一部導体回路の溶解が観察された。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、導体回路の局部電池反応による溶解を確実に防止でき、内層導体回路とパイアホールの接続信頼性を向上した接続信頼性に優れた多層プリント配線板を得ることができ

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】Cu-Ni-P合金の組成を示す三角図である。

【図2】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図3】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図4】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図5】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。



【図6】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図7】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図8】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図9】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図10】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図11】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図12】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図13】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図14】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図15】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

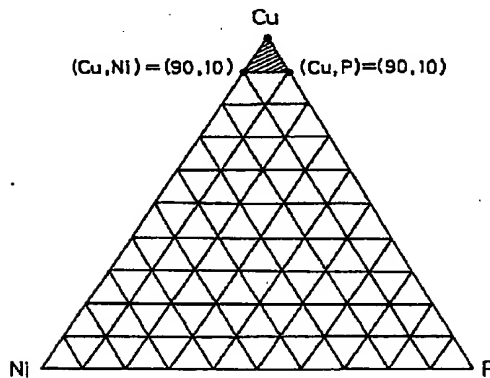
【図16】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図17】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

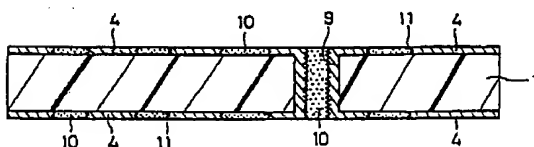
【図18】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図19】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工\*

【図1】



【図5】



\* 程を示す図である。

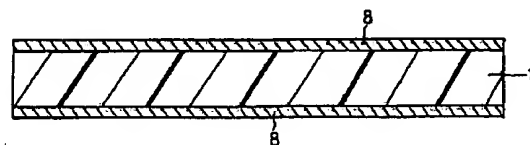
【図20】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図21】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

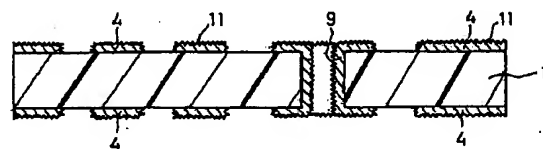
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）
- 2a 絶縁剤層（下層の無電解めっき用接着剤層）
- 10 2b 接着剤層（上層の無電解めっき用接着剤層）
- 3 めっきレジスト
- 4 内層導体回路（内層銅パターン）
- 5 外層導体回路（外層銅パターン）
- 6 バイアホール用開口
- 7 バイアホール
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 10 樹脂充填剤
- 11 粗化層
- 20 110 被覆層
- 12 無電解めっき膜（無電解銅めっき膜）
- 13 電解めっき膜（電解銅めっき膜）
- 14 ソルダーレジスト層
- 15 ニッケルめっき層
- 16 金めっき層
- 17 はんだバンプ（はんだ体）

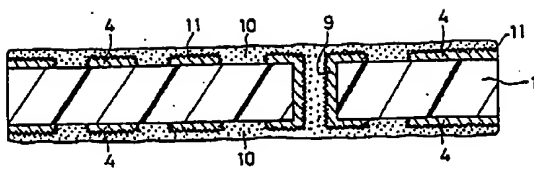
【図2】



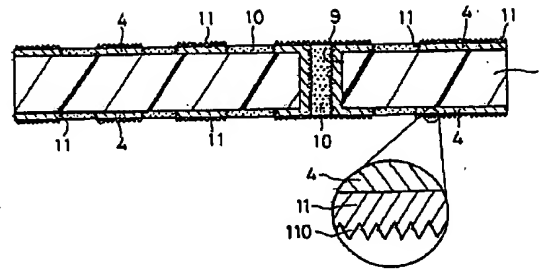
【図3】



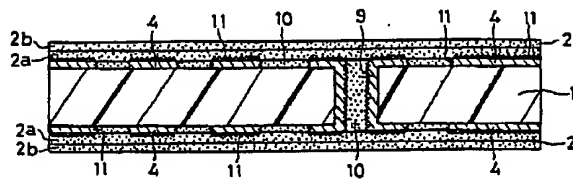
【図4】



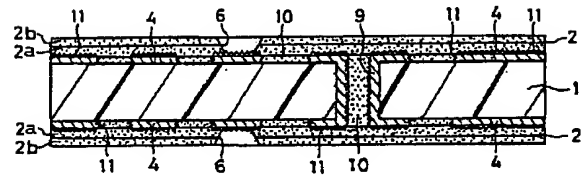
【図6】



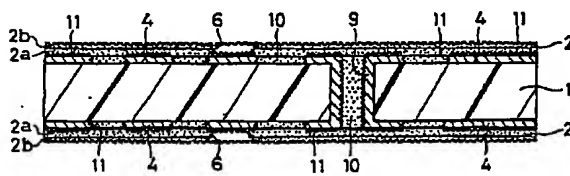
【図7】



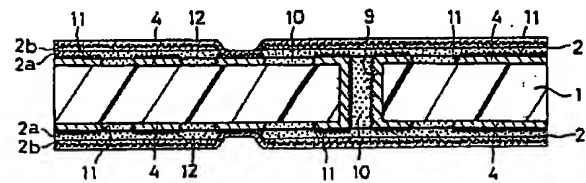
【図8】



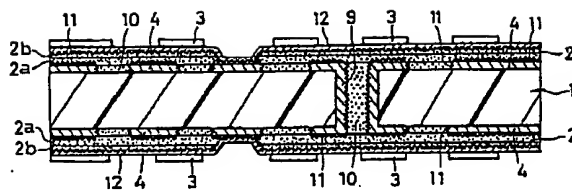
【図9】



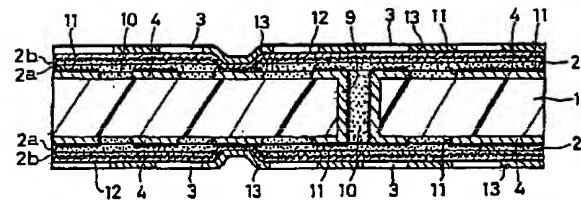
【図10】



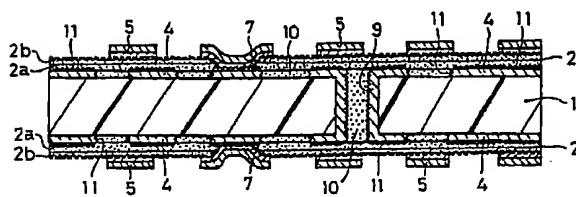
【図11】



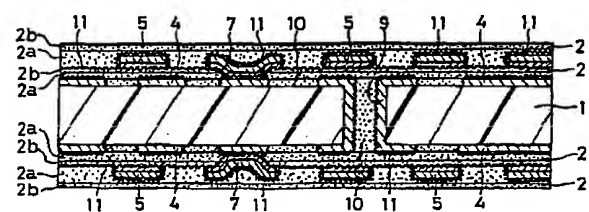
【図12】



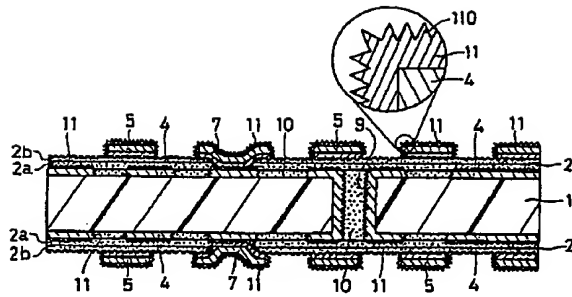
【図13】



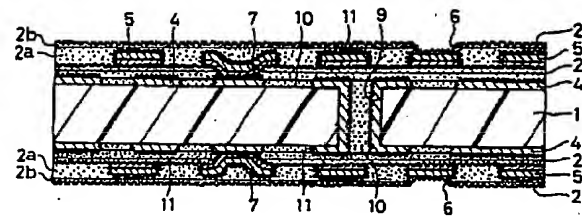
【図15】



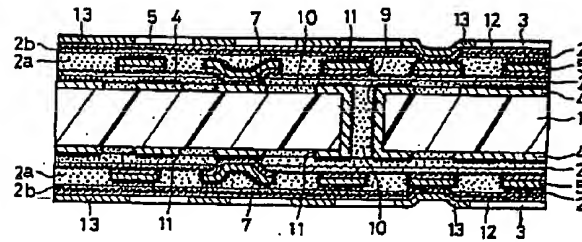
【図14】



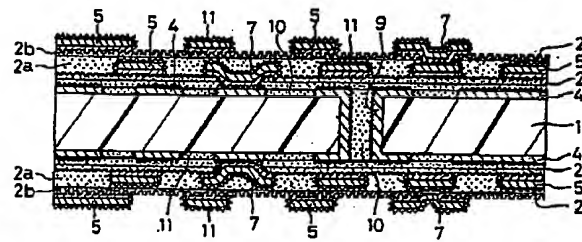
【図16】



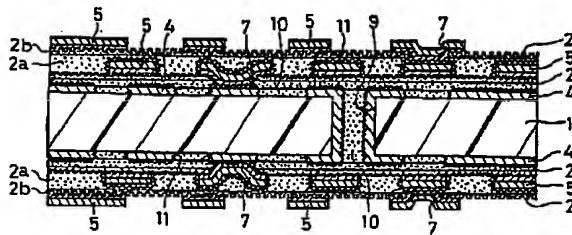
【図18】



【図20】



【図19】



【図21】

